

**MENU    SEARCH    INDEX    DETAIL    JAPANESE**

1 / 1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-001757

(43)Date of publication of application : 06.01.1999

(51)Int.Cl.

C23C 4/10  
C23C 28/00  
C23C 30/00  
H01G 13/00

(21)Application number : 10-090027

(71)Applicant : TOSHIBA CERAMICS CO LTD

(22)Date of filing : 02.04.1998

(72)Inventor : INOUE TOSHIYA  
KAWAI KAZUHIDE  
UEMOTO HIDEO

(30)Priority

Priority number : 09 95871 Priority date : 14.04.1997 Priority country : JP

### (54) JIG FOR BURNING IN NONOXIDIZING ATMOSPHERE

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a jig material for burning in nonoxidizing atmosphere capable of executing excellent burning of parts to be burnt without any reaction on the materials of the parts by arranging stabilized zirconia sprayed layer on the surface of molybdenum base material through a metallic coating layer and ceramic layer.

**SOLUTION:** As for the material for a jig for burning in nonoxidizing atmosphere at the time of burning electronic parts such as layer-built ceramic capacitor and the like, materials having zirconia sprayed layer on the surface of molybdenum base metal are used. In this case, between the molybdenum base material and zirconia sprayed layer, a ceramic layer with a thickness of 100–500 µm of at least one kind of alumina, spinel, titania, chromia and the like with an coefficient of thermal expansion coefficient between the two materials mentioned ahead is formed, and further on the surface of molybdenum base material, a metallic layer with a thickness of 10–50 µm comprising Cr, Cr alloy and the like is provided. For the zirconia sprayed layer, a stabilized zirconia sprayed layer stabilized with calcia, yttria and the like is used.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.10.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-1757

(43)公開日 平成11年(1999)1月6日

(51)IntCl <sup>®</sup>	識別記号	F I
C 23 C 4/10		C 23 C 4/10
28/00		28/00
30/00		30/00
H 01 G 13/00	3 5 1	H 01 G 13/00 3 5 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平10-90027
(22)出願日	平成10年(1998)4月2日
(31)優先権主張番号	特願平9-95871
(32)優先日	平9(1997)4月14日
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000221122 東芝セラミック株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(72)発明者	井上 俊哉 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミック株式会社開発研究所内
(72)発明者	河合 和秀 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミック株式会社開発研究所内
(72)発明者	上本 英雄 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミック株式会社開発研究所内
(74)代理人	弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54)【発明の名称】 非酸化性雰囲気焼成用治具

(57)【要約】

【課題】 横層セラミックコンデンサのような被焼成部品をその材料と反応を生じることなく良好に焼成でき、かつ薄肉化が可能で、さらに再利用が可能な非酸化性雰囲気焼成用治具を提供する。

【解決手段】 モリブデン基材の表面にジルコニア浴射層を形成してなることを特徴とする。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】モリブデン基材の表面にジルコニア溶射層を形成してなることを特徴とする非酸化性雰囲気焼成用治具。

【請求項2】前記モリブデン基材と前記溶射層の間に、モリブデンとジルコニアの中間の熱膨張率を有するセラミック溶射層が介在されることを特徴とする請求項1記載の非酸化性雰囲気焼成用治具。

【請求項3】前記セラミックスは、アルミニウム、スピネル、チタニア、クロミアから選ばれる少なくとも1つからなることを特徴とする請求項2記載の非酸化性雰囲気焼成用治具。

【請求項4】前記モリブデン基材は、前記ジルコニア溶射層が形成される表面に金属層がコーティングされていることを特徴とする請求項1～3いずれか記載の非酸化性雰囲気焼成用治具。

【請求項5】前記金属層の金属は、Cr、Cr-Mo系合金、Cr-Fe系合金、Cr-Ni系合金、Cr-Ti系合金、Cr-Al系合金およびCr-Nb系合金から選ばれることを特徴とする請求項4記載の非酸化性雰囲気焼成用治具。

【請求項6】前記ジルコニアは、カルシアおよびイットリアから選ばれる少なくとも1つで安定化されている安定化ジルコニアであることを特徴とする請求項1記載の非酸化性雰囲気焼成用治具。

【請求項7】前記ジルコニアは、カルシアおよびイットリアから選ばれる少なくとも1つで安定化されている安定化ジルコニアと未安定化ジルコニアの混合物からなることを特徴とする請求項1記載の非酸化性雰囲気焼成用治具。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層セラミックコンデンサ等の電子部品を非酸化性雰囲気で焼成する際に用いるこう鉢、板状、皿状などの治具に関する。

## 【0002】

【従来の技術】積層セラミックコンデンサ等の電子部品の焼成には、前記コンデンサとの接触部分での反応が最も少ないジルコニア( $ZrO_2$ )質の熱処理用治具が用いられている。実際の焼成には、アルミニウムシリカ系基体、ジルコニア系基体が使用されている。このような焼成において、アルミニウムシリカ系基体を用いる場合には被焼成部品と基体との反応を防ぐためにジルコニアセッタを載置したり、ジルコニア粉末の焼成層やアルミニウム、スピネル、ジルコニア等の溶射層で表面を被覆することが行われている。

【0003】ところで、積層セラミックコンデンサの高容量化により電極材料の占める割合が高くなり、内部電極のコスト低減を目的としてニッケル、銅等の卑金属を電極材料として使用したものが普及し始めている。この

ような積層セラミックコンデンサは今までの積層セラミックコンデンサの製法と異なり酸素分圧が $10^{-11} \sim 10^{-9}$ Paの強い還元性雰囲気で焼成される。この焼成に際し、治具の基材が10%以上の開気孔率を有するため、内部に水分が存在し易くなり、基材からの酸素の放出により低酸素分圧の制御に支障となる。したがって、より緻密な治具が望まれている。

【0004】また、従来の治具の肉厚は、4mm以上であるが、より薄肉化することにより生産コストの低減化を図ることが必要である。このため、高強度の治具が望まれている。

【0005】さらに、従来の焼成用治具はある期間使用して寿命になる産業廃棄物として処理されていた。このため、寿命になんでも補修して再利用できる治具が望まれている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、積層セラミックコンデンサのような被焼成部品をその材料と反応を生じることなく良好に焼成でき、かつ薄肉化が可能で、さらに再利用が可能な非酸化性雰囲気焼成用治具を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる非酸化性雰囲気焼成用治具は、モリブデン基材の表面にジルコニア溶射層を形成してなることを特徴とするものである。

## 【0008】

【発明の実施の態様】以下、本発明に係わる非酸化性雰囲気焼成用治具を詳細に説明する。この非酸化性雰囲気焼成用治具は、こう鉢、板状、皿状等をなすモリブデン基材の表面にジルコニア溶射層を形成した構造を有する。

【0009】前記ジルコニア溶射層は、前記モリブデン基材を外界から保護する観点から、気孔率6%以下であることが好ましい。前記ジルコニア溶射層は、大気中での溶射により形成してもよいが、100～500torrの減圧雰囲気下で行う方が緻密な溶射層を形成することができる。溶射手段としては、例えばガスプラズマ溶射法、水プラズマ溶射法を採用することができる。

【0010】前記ジルコニアは、カルシア(CaO)およびイットリア(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)から選ばれる少なくとも1つの安定化材で安定化された安定化ジルコニアであることが好ましい。

【0011】前記ジルコニアは、カルシア(CaO)およびイットリア(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)で安定化された安定化ジルコニアと未安定化ジルコニアの混合物からなることを許容する。前記安定化ジルコニアと未安定化ジルコニアとの混合割合は、安定化度により異なるが、安定化ジルコニア50～95重量%、未安定化ジルコニア5～50重量%にすることが好ましい。

【0012】前記モリブデン基材と前記ジルコニア溶射

層との間には、モリブデンとジルコニアの中間の熱膨張率を有するセラミック溶射層を介在することを許容する。前記セラミックスは、アルミナ、スピネル、チタニア、クロミアから選ばれる少なくとも1つを用いることができる。

【0013】前記セラミック溶射層を前記基材表面に形成するに先立って、前記基材表面を粗面化することが密着性を高める点で有効である。この粗面化手段としては、例えばエッチング等の化学的方法、アルミナ粉末または炭化珪素粉末を用いたプラスト処理法を採用することができる。溶射時の雰囲気は、前述したように大気中で行ってもよいが、100～500torrの減圧雰囲気下で行う方が緻密なセラミック溶射層を形成することができる。溶射手段としては、例えばガスプラズマ溶射法、水プラズマ溶射法を採用することができるが、特に緻密なセラミック層を形成する観点からガスプラズマ法が好ましい。

【0014】前記セラミック層は、100～500μm厚さを有することが好ましい。前記モリブデン基材と前記ジルコニア溶射層（またはセラミック溶射層）の間に金属コーティング層を形成することを許容する。この金属層の金属としては、例えばCr、Cr-Mo系合金、Cr-Fe系合金、Cr-Ni系合金、Cr-Ti系合金、Cr-Al系合金、Cr-Nb系合金等を挙げることができ、特にCrが好適である。

【0015】前記金属のコーティング手段としては、例えば前記金属をスプレーもしくは溶射により行うか、またはスプレーもしくは溶射の後にアルゴンまたは水素雰囲気中、1300°C以上で焼成する方法が採用される。

【0016】前記金属コーティング層は、10～50μmの厚さを有することが好ましい。この理由は、前記金属コーティング層の厚さを10μm未満にすると、モリブデン基材を外界から遮断するバリア作用が十分に達成されず、かつジルコニア溶射層（またはセラミック溶射層）の密着性の向上が十分に達成されず、さらに耐衝撃性の向上を図ることが困難になる。一方、前記金属コーティング層の厚さが50μmを超えると熱歪みによる剥離が生じる恐れがある。

【0017】以上説明した本発明に係わる非酸化性雰囲気焼成用治具は、モリブデン基材の表面にジルコニア溶射層を被覆した構造を有するため、積層セラミックコンデンサのような被焼成部品をその材料と反応を生じることなく良好に焼成でき、かつ薄肉化が可能で、さらに再利用できる。

【0018】すなわち、前記基材の材料であるモリブデンは融点が高く、低熱膨張率、高熱伝導率、高強度であるという特性を有し、薄肉で使用できることから、従来のセラミック系電子部品の焼成治具として既に使用されている。しかしながら、モリブデンは300°Cの温度以上の酸素が存在する雰囲気で酸化され、600°C以上の

窒素雰囲気（例えば積層セラミックコンデンサの焼成時に用いられる窒素と水素の混合ガス雰囲気）で窒化されて脆化される。このため、前記基材表面を気孔率の低いジルコニア溶射層とセラミック溶射層または金属コーティング層とで覆うことによって、前記モリブデン基材の特性を生かしつつ、酸素や窒素による脆化を防ぐことができる。前記ジルコニア溶射層は、前記基材の外界からの遮断のみならず、前記治具に設置する積層セラミックコンデンサのような被焼成部品の材料との反応を防止して前記被焼成部品を良好に焼成する作用を有する。

【0019】また、モリブデンは機械的強度がアルミナ・シリカ系セラミックやジルコニアに比べて常温、高温共に優れている。具体的には、治具として使用されるアルミナ9.8%、シリカ2%のセラミックスの引張り強度は常温で7～9MPa、1000°Cで6～8MPaである。同様にジルコニア9.5%、カルシア5%の安定化ジルコニアの引張り強度は常温で9～14MPa、1000°Cで8～13MPaである。一方、モリブデンの引張り強度は常温で440MPa、1000°Cで245MPaである。このようにモリブデンは常温、高温共に優れた機械的強度を有するため、肉厚を0.5～1mmと薄くしても十分な強度を有する治具を実現できる。その結果、この非酸化性雰囲気用治具を用いることによって、電子部品の生産コストを低減することが可能になる。

【0020】さらに、前記基材表面の溶射層が剥離して使用に耐えられなくなった場合には、研削により溶射層を除去し、新たな溶射層を形成することにより再使用できる。しかも、多数回の治具の使用により基材が変形してもモリブデンは延性に富み、変形加工により容易に修復できる。例えば、基材に反りが発生しても、加熱してプレスすることにより再利用できる。また、溶射層の損傷により基材のモリブデン表面が酸化されたり、窒化された場合には基材表面の酸化層または窒化層を研削することにより再利用できる。

【0021】さらに、前記基材であるモリブデンとジルコニア（例えば安定化ジルコニア）は熱膨張係数の差が大きいために、加熱・冷却の熱履歴を繰り返し受けると、前記ジルコニア溶射層が剥離する恐れがある。このようなことから前記モリブデン基材と前記ジルコニア溶射層との間に、モリブデンとジルコニアの中間の熱膨張率を有するアルミナのようなセラミック溶射層を介在することによって、前記熱履歴を受けるてもジルコニア溶射層が剥離することなく、繰り返し使用することができる。

【0022】さらに、前記ジルコニア溶射層が形成される前記基材表面にクロムのような金属コーティング層を形成することによって、前記モリブデンからなる基材を外界からより効果的に保護することができる。その結果、積層セラミックコンデンサのような非焼成部品を窒素と水素の混合ガスで焼成する際、前記金属コーティン

グ層がバリア層として機能して前記基材の窒化による脆化を防止することができる。前記金属コーティング層をジルコニア溶射層（またはセラミックス溶射層）の下地とすることによって、前記ジルコニア溶射層（またはセラミックス溶射層）を前記基材に対して強固に密着することができる。

【0023】さらに、前記金属コーティング層としてモリブデンとジルコニアの中間の熱膨張率を有するものを選択すれば、前記金属コーティング層を有する治具が熱履歴を受けてもジルコニア溶射層が剥離することなく、繰り返し使用することができる。

#### 【0024】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を説明する。  
（実施例1-1～1-4および比較例1）幅100mm、長さ100mm、厚さ1mmのモリブデン基材の表面にガスプラズマ法により厚さ約150μmの下記表1に示すジルコニア層を溶射することにより5種の焼成用治具を製造した。

【0025】得られた実施例1-1～1-4および比較例1の焼成用治具について、窒素雰囲気中、1400℃  
に加熱した後、室温まで冷却する加熱冷却サイクルを複数回行い、ジルコニア層が剥離する回数を調べた。その結果を下記表1に併記する。

#### 【0026】

##### 【表1】

	溶射ジルコニアの種類*	剥離発生までの加熱冷却回数(回)
実施例1-1	CaO安定化	7
実施例1-2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化	6
実施例1-3	安定化；90wt%	10
実施例1-4	安定化；90wt% 未安定化；10wt%	6
比較例1	未安定化	3

\* ; 実施例1-3, 1-4の安定化とは、CaOにより安定化されたジルコニアである。

【0027】前記表1から明らかのように基材上に未安定化のジルコニア層を形成した比較例1の焼成用治具では、3回の加熱冷却サイクルで前記ジルコニア層の剥離が認められた。これに対し、基材上に安定化ジルコニア層や安定化ジルコニアと未安定化ジルコニアの混合層を形成した実施例1-1～1-4の焼成用治具では比較例1に比べて倍以上の加熱冷却サイクルで剥離が生じないことがわかる。

【0028】（実施例2-1～2-4）実施例1と同様のモリブデン基材の表面にガスプラズマ法により厚さ約150μmの下記表2に示すセラミック層を溶射した後、ガスプラズマ法により厚さ約150μmのカルシア安定化ジルコニア層を形成することにより4種の焼成用治具を製造した。

【0029】得られた実施例2-1～2-4の焼成用治具について、実施例1と同様な加熱冷却サイクルを複数回行い、ジルコニア層が剥離する回数を調べた。その結果を下記表2に併記する。

#### 【0030】

##### 【表2】

	セラミック溶射層の種類	溶射ジルコニアの種類	剥離発生までの加熱冷却回数(回)
実施例2-1	アルミナ	CaO安定化	16
実施例2-2	スピネル	CaO安定化	12
実施例2-3	チタニア	CaO安定化	15
実施例2-4	クロミア	CaO安定化	18

【0031】前記表2から明らかなようにカルシア安定化ジルコニア層の下地層としてセラミックス層を基材上に形成した実施例2-1～2-4の焼成用治具では前述した安定化ジルコニア層のみの実施例1-1～1-4に比べて剥離が生じる加熱冷却サイクル数を延長できることがわかる。

【0032】(実施例3-1～3-7)実施例1と同様のモリブデン基材の表面にガスプラズマ法により厚さ約30μmの下記表3に示す7種のCr系金属層を溶射し  
た後、アルゴンガス雰囲気中、1400°Cで3時間加熱\*

\*処理した。つづいて、熱処理後の金属層上にガスプラズマ法により厚さ約150μmのカルシア安定化ジルコニア層をそれぞれ形成することにより7種の焼成用治具を製造した。

【0033】得られた実施例3-1～3-7の焼成用治具について、実施例1と同様な加熱冷却サイクルを複数回行い、ジルコニア層が剥離する回数を調べた。その結果を下記表3に併記する。

20 【0034】  
【表3】

	金属溶射層の種類	溶射ジルコニアの種類	剥離発生までの加熱冷却回数(回)
実施例3-1	Cr	CaO安定化	24
実施例3-2	Cr-Mo	CaO安定化	22
実施例3-3	Cr-Fe	CaO安定化	14
実施例3-4	Cr-Ni	CaO安定化	18
実施例3-5	Cr-Ti	CaO安定化	22
実施例3-6	Cr-Al	CaO安定化	14
実施例3-7	Cr-Nb	CaO安定化	18

【0035】前記表3から明らかなようにカルシア安定化ジルコニア層の下地層としてCr系の金属層を基材上に形成した実施例3-1～3-7の焼成用治具では前述した安定化ジルコニア層のみの実施例1-1～1-4に比べて剥離が生じる加熱冷却サイクル数を延長できることがわかる。

【0036】(実施例4-1～4-7)実施例1と同様のモリブデン基材の表面にガスプラズマ法により厚さ約30μmの下記表4に示す7種のCr系金属層を溶射した後、アルゴンガス雰囲気中、1400°Cで3時間加熱処理した。つづいて、熱処理後の金属層上にガスプラズ

マ法により厚さ約150μmのアルミナ層をそれぞれ溶射し、さらにガスプラズマ法により厚さ約150μmのカルシア安定化ジルコニア層をそれぞれ形成することにより7種の焼成用治具を製造した。

【0037】得られた実施例4-1～4-7の焼成用治具について、実施例1と同様な加熱冷却サイクルを複数回行い、ジルコニア層が剥離する回数を調べた。その結果を下記表4に併記する。

20 【0038】  
【表4】

	金属溶射層の種類	セラミック溶射層の種類	溶射ジルコニアの種類	剥離発生までの加熱冷却回数(回)
実施例4-1	Cr	アルミナ	CaO安定化	35
実施例4-2	Cr-Mo	アルミナ	CaO安定化	30
実施例4-3	Cr-Fe	アルミナ	CaO安定化	22
実施例4-4	Cr-Ni	アルミナ	CaO安定化	22
実施例4-5	Cr-Ti	アルミナ	CaO安定化	30
実施例4-6	Cr-Al	アルミナ	CaO安定化	18
実施例4-7	Cr-Nb	アルミナ	CaO安定化	20

【0039】前記表4から明らかなようにカルシア安定化ジルコニア層の下地層としてCr系の金属層およびアルミナ層を基材上にこの順序で形成した実施例4-1～4-7の焼成用治具では前述した安定化ジルコニア層のみの実施例1-1～1-4に比べて剥離が生じる加熱冷却サイクル数を延長できることがわかる。

#### 【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば積層セラミックコンデンサのような被焼成部品をその材料

と反応を生じることなく良好に焼成でき、かつ薄肉化が可能で、さらに再利用が可能な非酸化性雰囲気焼成用治具を提供することができる。

【0041】また本発明によれば、積層セラミックコンデンサのような被焼成部品をその材料と反応を生じることなく良好に焼成でき、かつ薄肉化が可能で、さらに再利用が可能で、その上耐熱衝撃性の優れた非酸化性雰囲気焼成用治具を提供することができる。